

第6回森和英記念計算科学研究会

分子科学におけるラインシェイプ関数の改良
Improvement of a Line-shape Function in Molecular Science

梅 崎 馨 章

1. は じ め に

分子科学における状態間遷移の現象は、光の吸収・放出、内部変換（無輻射遷移）、交換交差、電子励起エネルギー移動、電子移動など例が数多く、これらは電子材料開発や生命科学分野においても耳にするキーワードである。これらの遷移現象を理解するための理論的基礎は、従来 Fermi の黄金則（遷移確率）と初期状態の扱い方にある。

研究会ではラインシェイプ関数の解説を交え、従来の理論的基礎に対する問題点と解決法を報告した：(1)ラインシェイプ関数の定義と分子科学において関係する現象例；(2)久保，豊沢そして Lax らの母関数法によるラインシェイプ関数の書き直し；(3)スペクトル形状に対する理論と実験との比較；(4)研究の目的と期待される結果；(5)研究の方針；(6)研究の進捗状況。この原稿では、発表時間の制約のため詳しく説明できなかった事項についてまとめた。

2. 研究の動機

ラインシェイプ関数が関係する現象例として、分子による光の吸収・放出を考えよう。この場合、ラインシェイプ関数の導出に対する従来の考え方は次のようになる。まず、着目する分子へ外部摂動（分子と電磁場との相互作用） V が働くと、状態 $|iu\rangle$ （添え字 i と u はそれぞれ電子状態と振動状態を表す）から状態 $|fv\rangle$ への遷移確率は Fermi の黄金則に基づき

$$p_{iu \rightarrow fv} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle iu | \hat{V} | fv \rangle \right|^2 \delta(E_{fv} - E_{iu} \pm \hbar\omega) \quad (1)$$

と表される。ここに δ はデルタ関数を表し、 E_{iu} と E_{fv} はエネルギー準位（電子系エネルギーと振動エネルギーの和）を、 ω は吸収・放出される光の角振動数を表す。次に、着目する分子が媒質中にある場合（媒質は無極性を想定している）、分子は温度 T の熱浴と接触しているとし、始状態は i 番目の断熱ポテンシャルの下で運動する核の振動レベルにボルツマン分布していると考ええる。また終状態に対しては特に指定しないので、全遷移確率は始状態と終状態についてそれぞれ和を取った

$$P_{i \rightarrow f} = \sum_u \sum_v \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{iu}}{kT}\right) p_{iu \rightarrow fv} \quad (2)$$

という式で表される、と考える。

ここで光吸収・放出する分子の側から見ると、分子は電磁場と相互作用し、かつ溶媒とも相互作用している。上記に示した従来の定式化の仕方では、これらの相互作用の取扱いは、分子と電磁場との相互作用は力学的に扱われているが、分子と溶媒との相互作用は統計的に扱われているだけで力学的に扱われていない。つまり後者の相互作用は、分子の時間発展の記述の中で無視されている。一方溶媒中における分子

の光吸収・発光の実験では、得られるスペクトル形状は連続であるのに対し、上記の取り扱いによる理論では、デルタ関数に起因する線スペクトルの集合である。つまり実験で得られるような連続スペクトルが理論では得られない。この理論と実験との不一致および二種類の相互作用が公平に扱われていない点が、著者の研究への動機である。

3. 相互作用の取扱いに関する考察

着目する分子と溶媒との相互作用を、時間発展の記述に入れる手がかりを考えるために、系の時間発展を記述する Liouville 方程式を考察してみる。この方程式に着目した理由は、ボルツマン因子を密度演算子の表現として導入することが可能だからである。これにより、密度演算子の初期条件としてボルツマン因子を自然に導入することができる（波動関数そのものは観測量でないので、波動関数とボルツマン因子を結びつけることは出来ない）。

さて、全体系（M 分子＋電磁場＋溶媒）の Liouville 方程式は、全ハミルトニアンを \hat{H} 、密度演算子を $\hat{\rho}(t)$ とすると

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{\rho}(t), \hat{H}] \quad (3)$$

と表される。ここに \hat{H} は、分子ハミルトニアンを \hat{H}_M 、分子と溶媒との相互作用を \hat{U} 、溶媒ハミルトニアンを \hat{H}_B 、電磁場ハミルトニアンを \hat{H}_R 、そして分子と電磁場との相互作用を \hat{V} とすると

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{U} + \hat{H}_B + \hat{H}_R + \hat{V} \quad (4)$$

である。

着目する分子の励起または脱励起による一光子過程を考えるとき、我々は分子と電磁場に着目し、溶媒には着目しない（着目しないとは、溶媒はどのような状態にあっても良いという意味である）。この場合、分子と電磁場の状態は、 $\hat{\rho}(t)$ を溶媒に関して縮約した密度演算子 $\text{Tr}_B \hat{\rho}(t)$ によって記述される。この $\text{Tr}_B \hat{\rho}(t)$ の方程式を式(3)から導くために、まず $\hat{\rho}(t)$ を次のようにユニタリー変換する（この変換の目的は、方程式から溶媒ハミルトニアンを消去するためである）：

$$\hat{\rho}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B t\right) \hat{\rho}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B t\right) \quad (5)$$

この変換の下で、Liouville 方程式は

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_M + \hat{H}_R + \hat{V}, \hat{\rho}_I(t)] - \frac{i}{\hbar}[\hat{U}(t), \hat{\rho}_I(t)], \quad (6)$$

$$\hat{U}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B t\right) \hat{U} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B t\right) \quad (7)$$

となる。縮約された密度演算子是对角和の性質を考慮すると

$$\text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t) = \text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t) \quad (8)$$

なので、式(6)の両辺で溶媒に関して対角和をとると、 $\text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t)$ の方程式が次のように得られる：

$$\frac{d}{dt}\text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_M + \hat{H}_R + \hat{V}, \text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t)] - \frac{i}{\hbar}[\hat{U}(t), \hat{\rho}_I(t)]. \quad (9)$$

式(9)の右辺第一項は、部分系の力学構造のみで時間変化する部分であり、右辺第二項は、分子と溶媒との相互作用による寄与を表す。つまり、部分系（分子と電磁場）は常に溶媒との相互作用の影響を受けることを物語っており、 \hat{U} も電磁場との相互作用 \hat{V} と同等に時間発展の記述の仲間に入れる必要がある。

4. 研究の進捗状況

溶媒の影響を受けた分子のラインシェイプ関数を定式化するには、まず環境（溶媒）の影響を受けながら運動する部分系（励起分子+電磁場）の運動方程式を導く必要がある。この方程式を導く方法として、Nakajima や Zwanzig により導入された射影演算子の方法がある。この方法の特徴は、全体系を着目する部分系と残りの部分（環境）に分け、部分系が環境から受ける影響を揺動力（random force）としてとらえることにある。この方法に従うと、環境と接した部分系が揺動力の下で運動する様子を表す方程式が導かれる。

Nakajima-Zwanzig マスター方程式は、全体系を記述する量子論的 Liouville 方程式から射影演算子を用いて部分系の運動を抜き出した方程式であり、時間に関して非局所的な微積分方程式で表現されている。一方、Nakajima-Zwanzig 方程式を時間に関して局所的な形に書き直した Time-convolutionless 型マスター方程式がある。この方程式は、形式的に前者と異なり、時間に関して局所的な微分方程式である。このため、後者の方程式を用いると形式解を得やすいという利点をもつ。これら二つの方程式は、形式的な違いがあるが、前者の方程式から後者の方程式へ書き直すときに近似や仮定を用いていないので、数学的には同じである。

本研究では、部分系の運動方程式として Time-convolutionless 型マスター方程式を用いる。この理由は、方程式が時間に関して局所的な形式であることによる。まずこの方程式を解いて縮約密度演算子の形を求め、分子と電磁場との相互作用の二次摂動の範囲でラインシェイプ関数を導いた。その表式は、溶媒との相互作用に関してはいっさい近似していない。次いで、式中に現れる時間順序付きの指数関数の統計平均を、キュムラント展開法を用いて二次のキュムラント平均までで近似した（溶媒効果が表れる最低近似）。この近似により、時間順序付きの指数関数の統計平均が、キュムラント平均の指数関数の形に書き表され、統計平均が具体的に計算されるようになった。この結果、分子と溶媒との相互作用は、一次のキュムラント平均では現れないが、二次のキュムラント平均で姿を現した。この平均において溶媒の効果は、溶媒から分子へ作用する力の自己相関関数として表された。まだ計算途中であるが、この自己相関関数を時間に関する指数関数型の減衰関数としてみると、線スペクトルに幅ができることを確認した。残された問題は、力の自己相関関数を溶媒の物性と結びつけることである。これに関しては、揺動散逸定理が参考になると予想している。

研究会では、キュムラント展開の収束性が質問された。著者は展開をキュムラント平均の二次で打ち切った理由を溶媒効果が現れる最低近似と位置づけた。しかし定量的観点から言うと、展開の次数を上げると収束性が保障されることを示すべきであろう。この点は残された問題としたい。

研究に着手した当初、物理では敬遠されるであろう溶媒という得体のしれない物を相手にしたとき、どのようにアプローチしたらよいか苦しんだ。しかしようやく姿が見えてきたところである。現時点では、あと二三、計算しなければならないことがあるが、溶媒の熱的效果を動的に含んだラインシェイプ関数の定式化まで、登山に例えるならば七合目まで達したと言えるかもしれない。

5. お わ り に

研究会は、今回で6回目とのことであるが、いま原稿を執筆している12月末の6年前、森氏と共に語り合って家路を共にした。これが最後の別れとなってしまったことを今でもはっきり覚えている。それから2週間くらいして訃報の連絡があり、ショックを受けた。時間は経ったが、この場を借りてご冥福を祈ります。